

# KİTOSAN İLE ÖN İŞLEM GÖRMÜŞ PAMUKLU KUMAŞIN ASİT BOYALARLA TEK ADIMDA RENKLENDİRİLMESİ

İsmail YÜCE<sup>1\*</sup>, Sevil ERDOĞAN<sup>2</sup>, Nilgün BECENEN<sup>1</sup>, Hayri ŞEN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trakya Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Tekstil Teknolojisi Bölümü, 22020, Edirne / Türkiye

<sup>2</sup> Trakya Üniversitesi, Keşan Meslek Yüksekokulu, Veterinerlik Bölümü, 22800, Keşan, Edirne / Türkiye

## Makale Künye Bilgisi:

Yüce, İ., Erdoğan, S., Becenen, N. & Şen, H. (2020). Kitosan ile Ön İşlem Görmüş Pamuklu Kumaşın Asit Boyalarla Tek Adımda Renklendirilmesi. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(1), 1-14.

## Öne Çıkanlar

- Kitosan ile ön işlem gören pamuklu kumaşların, yün boyamacılığında kullanılan asidik boyalarla boyanabildiği.
- Asit boyarmaddeler ile pamuklu kumaşların kitosan yardımı ile boyanması; kerevit, karides gibi besin olarak tüketilen canlılardan arta kalan kabuklu atık kısımların değerlendirilerek atık yükünün azaltılabileceği ön görülmektedir.
- Özellikle selülozik hammaddeden üretilen kumaşların boyanmasında sıklıkla kullanılan ve çevreye atık yükü olan tuz kullanımının bu çalışma ile azaltılabileceği görülmektedir.

Makale Bilgileri	Öz
<b>Makale Tarihiçesi:</b> Geliş: 14 Ağustos 2020 Kabul: 13 Ekim 2020	Artan küresel kirlilik tehditleri, doğal üretim kaynaklarının azalma oranı ve yeni yasal çevre düzenlemeleri, tekstil üretimde çevre ile uyumlu yeni malzemelerin kullanımını ve doğal atıkların değerlendirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Bu çalışmada pamuklu kumaşların asit boyarmaddeler ile boyanmasında, kabuklu organizmaların atık kabuklarından elde edilen, biyolojik olarak bozunabilir doğal bir biyopolimer olan kitosanın etkisi araştırılmıştır. Ticari kitosan ile işlem görmüş ve görmemiş pamuklu kumaşlar, asit boyarmaddeler ile farklı reçetelerde boyanmış ve bu kumaşların renk verimleri, yıkama haslık özellikleri ve atık flottenin iletkenlik değerleri ölçülerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, pamuklu kumaşın kitosan ile ön işlem gördükten sonra naylon ve yün elyaf renklendirilmesinde kullanılan asit boyarmaddeler ile tuz ve başka bir kimyasal gerektirmeden, istenilen renk şiddetinde ve yeterli yıkama haslık değerlerinde boyanabileceği tespit edilmiştir. Aynı zamanda boyama atık flottesinin iletkenlik değerlerinin, kitosan kullanılarak azaltılabileceği ortaya konmuştur.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> tuzluluk; pamuk boyama; kitosan; asit boyarmadde	

## COLORING THE COTTON FABRIC PRETREATED BY CHITOSAN WITH ACID DYES IN ONE STEP

ArticleInfo	Abstract
<b>Article History:</b> Received: August 14, 2020 Accepted: October 13, 2020	Increasing global pollution threats, a decrease in natural resources, and new legal environmental regulations make mandatory the use of environmentally friendly new materials in textile production and the evaluation of natural wastes. In this study, we investigated the effect of chitosan, a bio degradable natural bio polymer from waste shells of crustaceans, in dyeing cotton fabrics with acid dyes. Cotton fabric treated and not treated with commercial chitosan were dyed in different recipes with acid dyes. The color values, washing fastness properties of these fabrics and the conductivity of the waste flote were measured and the results were compared with each other. Unlike previous studies, the results were presented visually and numerically. The results of this study showed that the cotton fabric can be dyed in the desired color intensity and sufficient washing fastness values without the need for salt and any other chemicals, with the acid dyes used for coloring nylon and wool fibers, after pretreating with chitosan. It has also been demonstrated that the conductivity values of the dyeing waste flote can be reduced by using chitosan.
<b>Keywords:</b> salinity; cotton dyeing; chitosan; acid dyestuff	

## 1. Giriş

Hızlı nüfus artışı, sanayileşme, teknolojinin gelişmesi, artan kuraklık ve küresel ısınma gibi faktörlerle birlikte su tüketimi ve suya olan talep artmış, tüketimin artmasıyla birlikte ise su kaynakları hızla tükenmeye başlamıştır. Bunun yanı sıra, tekstil üretiminin artması da çevre ve su kaynakları üzerinde büyük bir baskı yaratmaktadır. Yüksek miktarda su, enerji ve kimyasal madde tüketen tekstil sektörü en büyük küresel kirleticilerden biridir (Bhatia, 2017; Sivaram, Gopal & Barik, 2019). Tekstil endüstrisinin çevreye verdiği en büyük zarar, arıtılmamış atık suların su kütlelerine deşarjından kaynaklanan hasarlardır (Bhatia, 2017). Çok sayıda endüstriyel kirletici içeren tekstil boyaları, son derece toksik ve kanserojen özellikte olduğundan çevresel hasara, insanlarda ve hayvanlarda çeşitli hastalıklara yol açmaktadırlar (Khan ve Malik, 2018; Lellis vd., 2019, Sharma vd., 2018). Bu nedenle çevre kirliliğini önlemek ve gelecek nesillere sağlıklı bir çevre bırakabilmek için sürdürülebilir çevreci yaklaşımlar gereklidir.

Direkt ve reaktif boyalar, eksiksiz renk yelpazeleri ve uygulama kolaylıkları nedeniyle pamuklu kumaşların boyanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu boyamalarda, boyarmadde alımını arttırmak için sodyum klorür veya sodyum sülfat gibi bir elektrolit ilavesi gerekmektedir (Turan, 2002). Bu nedenle tekstil atıklarının doğaya karışması, toprak ve tatlı sularda aşırı miktarda tuz birikmesine neden olmaktadır. Boyahanedan tahliye edilen atık su, çok yüksek tuz konsantrasyonundan dolayı çevreye zarar verebilmektedir (Freddi vd., 2006; van Hest ve Tirrell, 2001). Tuzluluğun artması toprak ve akarsuların, fiziksel, kimyasal özelliklerini bozmakta, bitki gelişimi ile canlı ekosistemini olumsuz yönde etkilemektedir. Pamuk liflerinin boyanma özelliklerini değiştirmek ve pamuğun anyonik karakterini katyonik hale dönüştürmek için literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Bozacı, 2007; Erdas vd., 2003; Kazan, 2015; Lewis ve Lei, 1991; Özdoğan, 2003; Periyasamy,

Teng vd., 2010). Boya-elyaf etkileşimini arttırmanın bir yolu da pamuğun katyonizasyonudur (Dessiea & Govindanb, 2018). Atık sudaki boya ve tuzun neden olduğu çevresel sorunlar, tuz ilavesiz veya düşük tuz ilavesiyle pamuğun boyanabilirliğini geliştirerek aşılabilir (Dessie & Nalankilli, 2018). Bu sorun, tekstil terbiyesinde kitosan gibi biyo malzemelerin elektrolit yerine kullanılmasıyla azaltılabilir. Katyonik yapısının yanısıra, toksik olmaması, biyobozunurluk ve antimikrobiyal özelliklerinden dolayı kitosan pamuklu ürünlerin boyanmasında uygun bir yardımcı madde adayıdır. Önceki çalışmalar, kitosan ile katyonikleştirme işleminin pamuğun, boyarmadde alımını arttırdığı, liflerin asit, metal kompleks gibi boya grupları ile de boyanabilir hale gelmesini sağladığını bildirmiştir (Bhuiyan, Shaid & Khan, 2014; Singha, Maity & Singha, 2012).

Kitosan, yeryüzünde en bol bulunan ikinci polisakkarit olan kitinin deasetilleşmiş bir türevidir. Karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarının ana bileşeni olan kitin, bugüne kadar yumuşakçalar (Connors vd., 2012), eklembacaklılar (Majtán vd., 2007), mantarlar (Ifuku vd., 2011) mercanlar (Bo vd., 2012) ve süngerler (Klinger vd., 2019) gibi çeşitli canlılardan izole edilmiştir. Kitosanın deasetilasyon derecesi yaklaşık %90'ın üzerine çıktığında, kitosan hafif asidik çözeltilerde kolayca çözünür gelmekte ve bu sayede çok çeşitli ve geniş uygulama alanı bulmaktadır (Bobu vd., 2011). Kitosan, biyoyoumluluk, biyobozunurluk, ekolojik güvenlik, toksik olmama özellikleri ve antibakteriyel ve antifungal gibi biyolojik özellikleri olan doğal bir biyopolimerdir (El-Shafei, 2015; Enescu, 2008; Rinaudo, 2006). Bunların yanısıra, üstün film oluşturma yeteneği ve ticari olarak temin edilebilmesi de onun tekstil üretiminde kullanımına yönelik çalışmaların artmasına neden olmuştur (Bener, 2016; Enescu, 2008). Kitosan, tekstil endüstrisinde fonksiyonel kumaşlar geliştirmek için çevre dostu bir apre maddesi olarak kullanılmaktadır (Huang vd.,

2018; Olcay, 2015). Kitosan, yapısal özellikleri nedeniyle yün, pamuk, ipek ve polyester gibi geleneksel tekstil elyaflarıyla iyi uyumluluk ve güçlü etkileşimler göstermektedir. Kitosanın terbiye işlemlerinde kullanımı ile boyanabilirliği, antimikrobiyal aktiviteyi, mukavemeti ve tekstillerin kırılmazlık özelliğini arttırdığı belirtilmiştir (Shahidi, Wiener & Ghoranneviss, 2013; Ting ve Shen, 2005; Yang vd., 2010). Kitosanın tekstil endüstrisinde uygulanması neticesinde kullanım performansı ve kumaşların değerinin arttığı, aynı zamanda doğal kaynakların verimli kullanımını da teşvik ettiği ifade edilmiştir (Huang vd., 2018). Bu yüzden çalışmada, endüstriyel kirliliğin azaltılması için doğal bir ürün olan kitosan kullanılarak asit boyaların pamuklu kumaşı boyaması incelenmiştir.

Tekstil ürünleri üretiminde sentetik elyaf kullanımı düşük maliyetler nedeni ile artmış olsa da, konfor özellikleri, sağlıklı olması ve müşteri talepleri nedeniyle pamuk kullanımı günümüzdeki önemini devam ettirmektedir. Pamuk ve sentetik elyaf karışımlarının boyanmasında, karışımı oluşturan elyaf çeşidine bağlı olarak çift banyo boyama metodu kullanılmaktadır. Çift banyo boyama metodunda, pamuk ve sentetik kısımlar ayrı boyarmaddeler ve yardımcıları ile ayrı banyolarda çok miktarda su ve enerji tüketilerek boyanmaktadır. Bu yöntem, maliyet, zaman, su ve çevre kirliliği açısından önemli yük oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, sıklıkla yün ve poliamid elyaflarının boyanmasında kullanılan asit boyarmaddeleri ile pamuklu kumaşın kitosanlı ve kitosansız boyanabilirliği test edilmiştir. Kitosanın pamuklu kumaşların boyanmasında renk verimine etkisi incelenmiş ve biyobozunur bir malzeme olan kitosan kullanılarak tuza alternatif olabirliği incelenmiştir. Çalışmada, kitosan ile muamele edilmiş pamuklu kumaşın asit boyarmaddeler ile boyanabilme özellikleri, renk verimi, boya reçeteleri, yıkama haslık

değerleri ve atık flottenin iletkenlik değerleri incelenmiştir. Ayrıca, pamuklu kumaşların boyanabilirliğini geliştirmek için kitosan kullanımı üzerine az sayıda çalışma olmasından dolayı bu açığın giderilmesi amaçlanmıştır. Önceki çalışmalardan farklı olarak sayısal verilerin yanı sıra görsel veriler de sunarak bu alanda çalışanlar için kaynak oluşturacağı düşünülmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada, % 100 pamuklu (156 g/m<sup>2</sup>), haşılı sökülüş, ağartılmış, optiksiz bez ayağı dokuma kumaş kullanılmıştır. Boyarmadde olarak Farbolan Yellow GR asit boyarmaddesi kullanılmıştır.

Çalışma için ticari olarak satılan %90-95 saflıkta, 200-300 kDa moleküler ağırlıkta kitosan kullanılmıştır. Boyamalarda %99 saflıkta sodyum sülfat tuzu (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pH değerini düzenlemek için de asetik asit kullanılmıştır.

### 2.2. Kitosanın Pamuklu Kumaşa Aplikasyonu

Kitosan çözeltisi, 10 g kitosan, 0,5 ml asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) içeren 1L çözeltiye tamamlanarak, 45°C'de 200 devir/dk. hızla dönen manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır. Numunelerin yarısına hazırlanan kitosan çözeltisi, Ataç Marka laboratuvar tipi fular makinasında emdirilmiş, 45 psi basınçta sıkılmış ve 100 °C'de 2 dakika etüvde bekletilerek kuruması sağlanmıştır.

Kitosanlı ve kitosansız kumaşların boyanma işlemi Ataç ATAC-LAB DYE HT IR marka/model numune boyama makinesinde gerçekleştirilmiştir.

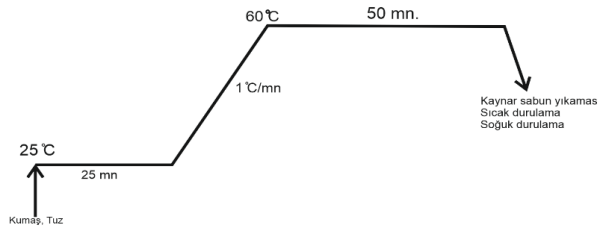
### 2.3. Asit Boyarmaddeler ile Boyama İşlemi

Kitosan applike edilmiş ve edilmemiş kumaşlar 2 gr ağırlığında kesilerek 1/80 flote oranında Şekil 1'de

verilen şartlarda boyanmıştır. Boyama reçeteleri ve boyanma koşulları Çizelge 1’de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Pamuklu kumaşların asit boyalarla boyama reçeteleri ve boyama koşulları

Kitosanlı			Kitosansız		
No	Renk Şiddeti	Tuz Miktarı	No	Renk Şiddeti	Tuz Miktarı
I	% 0,5	-	VI	% 0,5	15 g/L
II	% 1	-	VII	% 1	-
III	% 1	15 g/L	VIII	% 1	15 g/L
IV	% 2	-	IX	% 2	-
V	% 2	15 g/L	X	% 2	15 g/L



**Şekil 1.** Boyama grafiği.

#### 2.4. Spektrofotometre ile Renk Ölçümü

Tekstil sektöründe, CIE (L,a,b ,ΔE): en yaygın kullanılan renk ölçüm metodudur. Rengi sayısal olarak ifade etmek için kullanılan bir yöntemdir. Spektrofotometre ile ölçülebilen,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C^*$  ve  $h^\circ$  parametreleri kullanılarak, renk özelliklerinin sayısal olarak değerlendirilmesi ve renklerin birbiri ile karşılaştırılması yapılabilir (Steen ve Dupont, 2002). Bu çalışmada kitosanın pamuklu kumaşın boya alımını artırıp artırmadığını belirlemek için renk ölçümlerinde CIE (L, a, b, ΔE) yöntemi kullanılmıştır.

İki ayrı rengin toplam renk farklılığı sayısal olarak ΔE ile ifade edilmektedir. ΔE sadece renk farklılığının büyüklüğünü gösteren tek bir sayısal değerdir. Nasıl farklı olduğunu belirtmez. ΔE formülasyonu aşağıdaki şekilde olup, renk ölçüm cihazı ve yazılım aracılığıyla otomatik olarak hesaplanmıştır (Özcan, 2008).

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Boyanmış numunelerin reflektans değerleri taşınabilir X-RİTE Ci 6x spektrofotometre ile ölçülmüş, ölçülen renk verileri Color i Control yazılımı ile elde edilmiştir. CIELAB ( $L^* a^* b^*$ ) değerleri D65 gün ışığı ve 10°'lik standart ile alınmıştır. Her bir boyama için görünür dalga boyundaki (360-700 nm) maksimum absorbanstaki ( $\lambda_{max}$ ) reflektans değeri kullanılarak numunelerin renk şiddeti değerleri Kubelka–Munk denklemi ile hesaplanmıştır (Denklem 2).

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R \quad (2)$$

Bu denklemde; K, numunenin absorpsiyon katsayısıdır, S, numunenin saçınım katsayısıdır ve R ise numunenin maksimum absorbanstaki reflektans değerine karşılık gelir. (Yılmaz Şahinbaşkan vd., 2018). CIE LAB'da bir renk ifade edildiğinde,  $L^*$  açıklık-koyuluk,  $a^*$  kırmızı-yeşil ve  $b^*$  sarı-mavi renk değerlerini belirtir (Zhang ve Wandell, 1996). Yapılan renk ölçümlerinde kitosanlı ve kitosansız boyamaların renk farklılıkları ΔE değeri ile belirlenmiştir.

Renk ölçümlerinde, her bir kumaş iki kez katladıktan sonra, kumaş yüzeyinde farklı pozisyonda renk okumaları yapılmış, ölçümlerin tutarlılığı ve doğruluğunu artırmak için ölçülen değerlerin matematiksel olarak ortalamaları kullanılmıştır. Ayrıca boyanmış numunelerin renkleri D65 güneş ışığı içeren ışık kabinin de objektif olarak değerlendirilmiştir.

#### 2.5. İletkenlik Ölçümü

İletkenlik ölçümü Mettler Toledo X model analiz cihazı ile 24 °C’de, Çizelge 1’de verilen boyamalardan geriye kalan atık flottelerde yapılmıştır. Ölçülen iletkenlik değerlerinin ortalaması alınarak verilmiştir.

#### 2.6. Yıkama Haslığı Ölçümü

Her çeşit ve her yapıdaki tekstil mamullerinin renk haslığı üzerine etkilerinin belirlemek için kullanılan, TS EN ISO 105 C10 standardına uygun olarak yıkama

haslığı değerleri belirlenmiştir. Bu standart, sabun ile yıkama işlemlerinin sonuçlarını göstermek için tasarlanmamıştır (TS EN ISO 105-C10, 2011). Test, Termal marka B21606 E model yıkama haslığı test cihazında yapılmıştır. Test için 10 cm x 4 cm'lik üç numune alınıp, her biri 10 cm x 4 cm ölçülerindeki beyaz refakat bezleri ile birleştirilmiştir. Yıkama işlemi belirlenen standart koşul olan, 40° C'deki ve 30 dakika da yapılmıştır. Yıkama işlemi için, 5 g/L sabun içeren yıkama çözeltisi hazırlanıp, 40 ± 2 ° C'ye ısıtılmıştır. Boyanmış numuneler, çelik tüplere konularak, 1:50 flote oranında hazırlanan sabun çözeltisi ile 40°C'de 30 dakika süre boyunca yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra, numuneler soğuk suda durularak, refakat numunelerinin dikişleri söküldükten sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Yıkanmış numunelerin renk değişimleri AATCC standartlarındaki gri skala kullanılarak, D65 gün ışığı altında subjektif olarak değerlendirilmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Renk Ölçüm Sonuçları

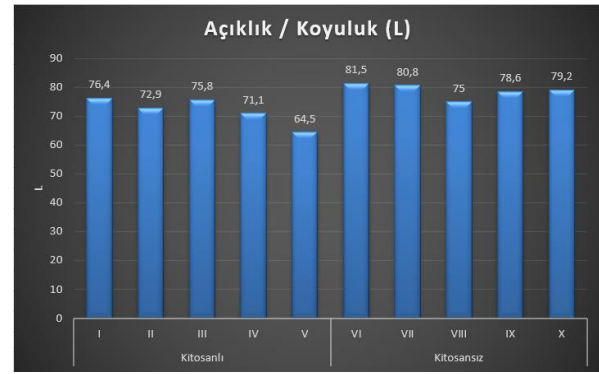
Renk ölçümleri her numunede üç kez tekrarlanmış ve Çizelge 2'de rengin sayısal değerlerinin ortalaması verilmiştir.

**Çizelge 2.** Boyalı kumaşların renk değerleri

Numune Çeşidi	No	İlk Boyanan Numuneler				
		L	a	b	c	h
Kitosanlı	I	76,4	7,9	39	37,6	78,9
	II	72,9	10,9	43,6	44,6	75,7
	III	75,8	7,3	37,8	37,6	79,3
	IV	71,1	13,7	47,2	52,2	73,8
	V	64,5	19,3	45,1	51,2	66,4
Kitosansız	VI	81,5	0,1	25	25	89,6
	VII	80,8	2,8	27,8	26,4	85,2
	VIII	75	3,1	22,7	22,5	97,9
	IX	78,6	2,7	30	29,5	85,4
	X	79,2	3,6	30,8	30,6	83,5

Çizelge 2'ye göre; boyalı numunelerde kırmızılık göstergesi olan + a değerleri ve sarı göstergesi olan + b

değerleri tespit edilmiştir. Kitosanlı ve kitosansız boyanan numunelerdeki koyuluk-açıklık değerleri (0-100) karşılaştırıldığında, ortalama değer olarak kitosanlı numunelerin L değeri 72,14 iken, kitosansız numunelerin L değerinin ortalaması 79,02 olarak hesaplanmıştır. L değeri arttıkça koyuluk azalır. Buradan da kitosan kullanımının genel olarak rengin koyuluğunu arttırdığı söylenebilir (Şekil 2). Ayrıca ölçülen renk değerlerinde kitosanın rengin kırmızılığını artırıcı yönde bir etkisinin olduğu da görülmüştür.



**Şekil 2.** Kitosanlı ve kitosansız olarak boyanmış numunelerin renklerinin açıklık-koyuluk karşılaştırılması.

#### 3.2. Renk Farklılık ( $\Delta E$ ) Sonuçları

Çizelge 3'de aynı boyarmadde yüzdelinde boyanmış kitosanlı ve kitosansız numunelerin renk farklılıklarının karşılaştırılması için kullanılan  $\Delta E$  değerleri verilmiştir.  $\Delta E$  büyüdükçe renk farkı artar.

**Çizelge 3.** Karşılaştırılan kitosanlı ve kitosansız pamuklu kumaş numunelerin  $\Delta E$  değerleri

Karşılaştırılan Numuneler	$\Delta E$
I-VI (Std. I)	15.16
II-VII (Std. II)	18.11
III-VIII (Std. III)	14,94
IV-IX (Std. IV)	20.20
V-X (Std. V)	29.27

Çizelge 3'te verilen  $\Delta E$  değerleri, kitosan ile ön işlem görmüş ve görmemiş numunelerin aynı boyama

şartlarında boyandığında elde edilen renk farklılığının büyük olduğunu açıkça göstermiştir. Bu sonuçlar ile kitosanın renklendirme üzerinde etkisinin olduğu tespit edilmiştir.

### 3.3. Renk Verimi (K/S) Sonuçları

Renk verimi göstergesi olarak kullanılan (K/S) değerleri spektro fotometre yazılımı ile hesaplanmıştır. Boyanmış bir malzemenin K/S değeri, iplik tarafından emilen boya miktarı ile yakın bir ilişkiye sahiptir (Hosseini, Montazer & Damerchely, 2013). K/S değerlerine göre renk verimi sınıflandırılmasında;

K/S değerleri 0,35 ile 0,84 arasında olanlar; düşük renk verimi, K/S değerleri 0,85 ile 1,79 arasında olanlar; orta renk verimi, K/S değerleri 1,80 ve daha büyük olanlar; iyi renk verimi ile boyandığını göstermektedir (Karabulut, 2015). Bu çalışmada, yapılan boyamalar sonucunda elde edilen renklerin verimleri K/S değerleri ile karşılaştırılmış ve şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen veriler ile; renk şiddeti, tuz ve kitosanın, renk verimi üzerine etkisi ortaya konulmuştur.

%0.5 renk şiddetinde tuzsuz-kitosanlı ve tuzlu-kitosansız boyamaların renk verimleri karşılaştırıldığında; K/S değerleri ve renk görsellerine göre (Şekil 3a); kitosanın boyarmaddenin pamuklu kumaşa bağlanması üzerinde etki göstererek renk verimini arttırdığı, tuz ilavesinin ise boyarmaddenin bağlanmasına daha az etkisi olduğu, renk veriminin kitosandan düşük olduğu gözlenmiştir.

%1 renk şiddetinde tuz ilave edilmeden kitosanlı ve kitosansız boyamaların renk verimleri karşılaştırıldığında; K/S değerleri ve renk görsellerine göre (Şekil 3b), boyarmaddenin pamuklu kumaşa bağlanması üzerinde kitosanın etkisi görülebilir. Şekil 3b incelendiğinde, renk veriminin arttığı gözlenmiştir.

Aynı renk şiddetinde (%1), her iki boyamada da kitosan kullanılmış, birinde tuz ilave edilirken diğerinde ise tuz

ilave edilmemiştir. Şekil incelendiğinde, tuz ilavesinin renge çok az etki ettiği görülebilir (şekil 3c).

%2 renk şiddetinde, her iki boyamada da tuz ilave edilmiş ve boyamalardan biri kitosan içerirken, diğeri kitosansızdır. Şekil 3d incelendiğinde kitosan içeren boyamanın renk şiddeti diğerine göre daha yüksektir. Bu da kitosanın boyarmadde alımında verimi arttırdığı tezini güçlendirmektedir.

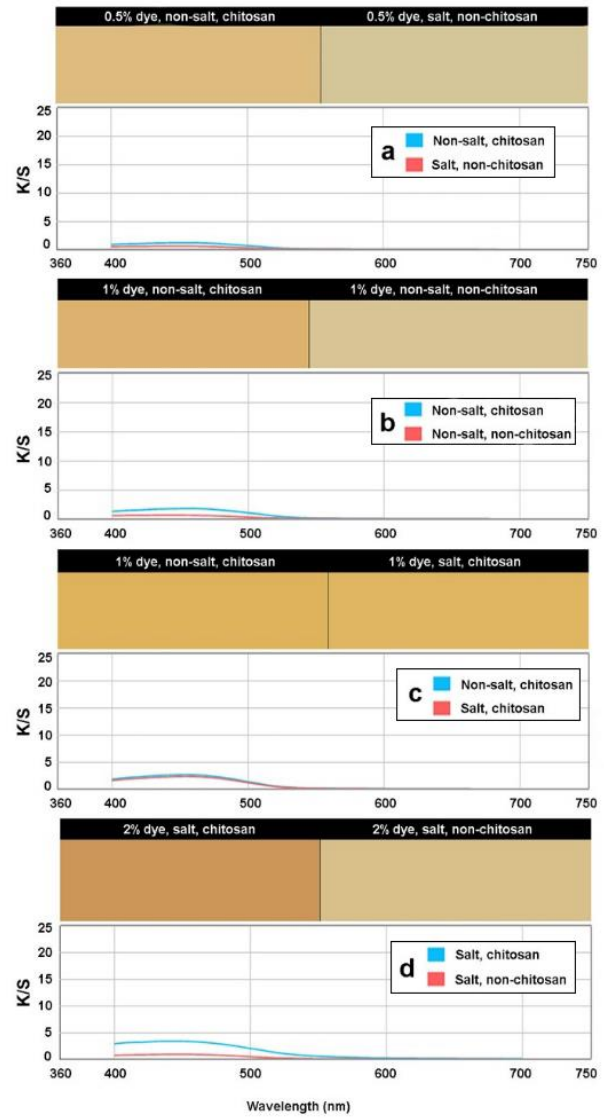
Bu çalışmanın sonucunda, kitosan ile ön işlem görmüş pamuklu kumaşların, asit boyarmaddeler ile %0.5, %1, %2'lik renk şiddetlerinde afiniteyi arttırıcı bir kimyasal maddeye ihtiyaç duymadan boyanabileceği tespit edilmiştir. Davidson ve Xue'nin (1994) yaptıkları çalışmada kitosan kullanılarak yapılan yün boyamada daha iyi boyama verimi elde edildiği gözlenmiştir.

Önceki çalışmalarda da kumaş yüzeylerini kitosan ile katyonize etmenin renk verimlerini iyileştirdiğine yönelik sonuçlar elde edilmiştir. Bir araştırmada, kitosan ile mordanlandıktan sonra yeşil çay ekstraktı ile boyanan pamuklu kumaşların boyama etkinliğinin kitosan sayesinde başarılı bir şekilde arttığı ( $\Delta E$  ve K/S değerlerin de artış) gözlenmiştir Kim, 2006; Hosseini vd., yaptıkları çalışmada; reactive Red 66 ve reactive Red 195 boyaları ve kitosan aracılığıyla boyadıkları ipek ipliğinin K/S değerlerinin, kitosansız boyanan ipliklere kıyasla daha arttığını belirtmişlerdir (Hosseini vd., 2013). Artan K/S değeri, kitosan ile muamele edilmiş kumaşa boya emiliminin daha yüksek miktarlarda olduğunu göstermektedir (Bhuiyan vd., 2014). Bu çalışmanın sonuçlarında, yukarıdaki çalışmalarda sunulan verilerle uyumludur ve kitosanın pamuklu kumaşın boya alımını arttırdığı ve renk verimini iyileştirdiği görülmüştür.

Kitosan her bir birimde tekrar eden primer ve sekonder hidroksil gruplarına ve her bir deasetile olmuş birimde bulunan amino gruplarına sahiptir (Hosseini vd., 2013). Jovic vd., (2005) kitosan ve boya arasındaki etkileşimin en olası mekanizmasının boya iyonlarının kitosanın amino grupları ile iyonik etkileşimi olabileceğini

belirtmiştir. Kitosanın, asit ortamındaki katyonik doğasının bir sonucu olan elektrostatik çekim özellikleri ile direkt, asit ve reaktif boyalar gibi anyonik boya ları kolayca emebileceği (Lu vd., 2010; Yang vd., 2010) ve kitosan ile boya adsorpsiyon işleminin olası mekanizmasının, kitosanın protonlanmış  $-NH_2$ 'si ile boya anyonu (Cl) arasındaki elektrostatik çekim olabileceği rapor edilmiştir (Hosseini vd., 2013; Jocić vd., 2005). Buna ek olarak diğer çalışmalarda, boya moleküllerinin, kitosan üzerine adsorbe edildiğinde, düz veya katmanlı bir şekilde kitosan moleküllerini kapladığı (Wong vd., 2003), ve kitosan ve boya molekülleri arasında elektrostatik bağlanmaya ek olarak güçlü bir hidrojen bağlanma olasılığının olduğu da belirtilmektedir (Jocić vd., 2005). Bu çalışmada kullanılan asit boya da kitosan yardımıyla pamuklu kumaşa başarıyla fikse olmuş ve yüksek renk verimi sağlamıştır. Asit ve reaktif boyalar gibi anyonik boya ların elektrostatik çekim yoluyla kolayca kitosan üzerine adsorbe olabileceği (Bhuiyan, vd., 2014) ayrıca boyanın aromatik çekirdekleri ve kitosan moleküllerinin glukozidik kalıntıları arasındaki van der Waals bağları ile desteklendiği varsayılmaktadır (Jocić vd., 2005). Bunların yanısıra, boya konsantrasyonunun kitosanın elyafın boya bağlama kapasitesini önemli ölçüde etkilediği rapor edilmiştir (Knorr, 1983; Dutta vd. 2002). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar da bu bulguyu desteklemektedir. % 2'lik konsantrasyonda boya kullanıldığında ölçülen K/S değeri, % 0.5 ve % 1'lik boya konsantrasyonlarındaki K/S değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 3).

Pamuklu kumaşın boyamadan önce kitosan ile modifiye edilmesi sadece kumaş boyanma özelliklerini iyileştirmekle kalmaz, çevre sağlığı açısından da önemli avantajlar sağlar. Kitosanın pamuğa uygulanması geleneksel boyamaya kıyasla boya tükenme yüzdesini arttırmakta ve böylece boya hidrolizini azaltmaktadır (Shirvan, Shakeri & Bashari, 2019). Böylece atık sulardaki boya miktarını azaltabilir.



Şekil 3.Çeşitli boya konsantrasyonlarında kitosanlı ve kitosansız boyamaların renk derinlikleri ve K/S değerleri

Ashenafi vd., (2020) yaptıkları çalışmada; kitosan ile yapılan katyonizasyon işleminin boyama süresini 20 dakika, boyama sıcaklığını ise 10 °C azalttığı belirtilmiştir. Bu nedenle, daha iyi boyanabilirlik sağlamak için pamuğun kitosan ile modifiye edilmesinin günümüzün çevre dostu boyama ihtiyacını karşılayabileceğine dikkat çekilmektedir (Bhuiyan vd.,2014).

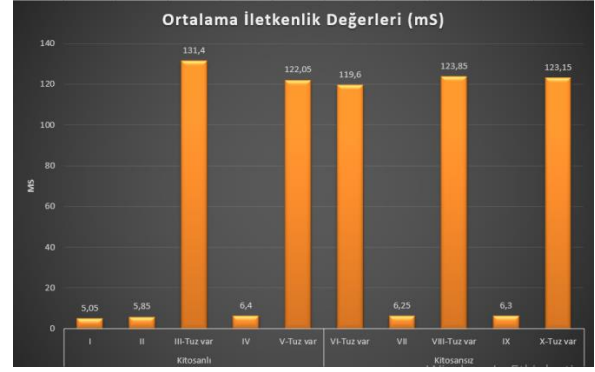
### 3.3. İletkenlik Değerleri

İletkenlik suyun saflığını belirleyen bir özelliktir. Suyun iletkenliği ne kadar az ise içerisindeki iyonlar da

o kadar azdır. Saf suyun iletkenliği 0.055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  civarındadır (Anonim, 2014). Su içerisindeki bütün tuzlar suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerini olumsuz etkileyerek, ozmotik basınç oluşturur ve akarsu canlı yaşamı olumsuz yönde etkilenir (Tosunoğlu vd., 1999). Bu nedenle çalışmada atık flottenin iletkenlik değerleri kirlilik belirleme parametresi olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4. ve Şekil 4'te verilmiştir. Çizelge 4 ve Şekil 4'te görüldüğü gibi boyama çözeltilerine tuz ilavesi yapılmadığında iletkenlik değerleri 5,05-6,4 mS/cm arasında olurken, tuz ilavesi yapıldığında değerler 119,6-131,4 mS'ye yükselmiştir. Su ürünleri açısından iletkenliğin 15-50 mS/cm arasında olması istenir (Tosunoğlu vd., 1999). Sonuçlar incelendiğinde tuz kullanılmayan çözeltilerde iletkenlik değerinin su ürünleri açısından iletkenlik alt sınırı olarak belirtilen 15 mS/cm'den daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da, boyama yardımcı malzemesi olan tuz yerine biyo malzeme kitosanın kullanılarak çevresel yük olan tuzluluğun azaltılabileceğini göstermektedir.

**Çizelge 4.** Kitosanlı ve kitosansız asit boyarmaddelerle boyama sonrası atık flottenin iletkenlik değerleri.

Numune Çeşidi	No	Ortalama İletkenlik Değerleri (mS)
Kitosanlı	I	5,05
	II	5,85
	III	131,4
	IV	6,4
	V	122,05
Kitosansız	VI	119,6
	VII	6,25
	VIII	123,85
	IX	6,3
	X	123,15



**Şekil 4.** Kitosanla muamele edilmiş ve edilmemiş pamuklu kumaşların tuz içeren ve içermeyen atık flottelerindeki iletkenlik değerleri.

Bir çalışmada, tekstil fabrikasından alınan reaktif boyadan oluşan tekstil atık su örneklerinin iletkenlik değerleri 1.117 mS/cm ve 2.91 mS/cm olarak ölçülmüştür (Köse ve Biroğul, 2016). Bir başka çalışmada ise azo ve antrakinon yapısındaki boyalardan oluşan atık suyun iletkenliği 6.6 mS/cm olarak ölçülmüştür (Deowan vd., 2016). Boyama öncesi kitosan ile modifikasyon yapılması tuz kullanımına olan gereksinimi azaltacağı için atık suyun iletkenlik değerlerinde de azalma söz konusu olabilecektir. Boroff ve Boroff, kitosanın katyonik bir polimer olmasından dolayı, anyonik boyalar için ideal bir sabitleme maddesi olarak kabul edilebileceğini ve kitosan kullanılarak tuzsuz boyamanın mümkün olacağını belirtmiştir (Boroff ve Boroff, 2018). Bu çalışmada kullanılan asit boyalar da anyonik yapıda olduğu için kitosan ile yapılan yüzey modifikasyonu sonucunda pamuklu kumaşın boya alımı artarak, tuz kullanımına olan gereksinim ortadan kalkar. Bir çalışmada, kitosanın ipek kumaşa uygulanmasının kumaşın boya alımını artırdığını ve böylece tekstil atık suyundaki boya miktarını azaltarak atık su üzerinde olumlu etkiye sahip olduğunu belirtmiştir (Hosseinivd., 2013). Diğer çalışmalarda da kitosan kullanımının doğrudan ve reaktif boyalarla boyamada gerekli tuz miktarını yaklaşık %50 azaltılabileceği rapor edilmiştir (Yoo, Lee & Rhie, 2008; Davarpanah vd., 2009). Bunlara ilaveten, Ashenafi vd., (2020) kitosan ile



modifikasyonun boyama işlemindeki su kullanım miktarını ve hidrolize reaktif boyayı uzaklaştırmak için gereken süreyi büyük ölçüde kısalttığını rapor etmiştir ve proses maliyetlerinde de önemli bir tasarruf sağlandığını belirtmiştir. Yazarlar ayrıca, boyamada kitosan kullanımının, hem tuzları hem de tuzdan arındırılmış boyalardan kaynaklanan riskleri ve kirleticileri azaltarak ekonomik ve çevresel açıdan olumlu etkiler yaratırken, atık ürünlerinin değerlendirilebilmesi için bir fırsat yaratacağını belirtmişlerdir (Ashenafi vd., 2020). Bizim çalışmamızın sonuçları da bu görüşleri doğrulamaktadır.

### 3.4 Yıkama Haslık Sonuçları

Tekstil ürünlerinin boyanmasında, elde edilen rengin verimi ve düzgünlüğünün yanında, önemli olan bir diğer bir faktörde haslıklardır. Çalışmada, % 0,5- 1-2'lik renk şiddetlerinde kitosanlı ve kitosansız boyanmış numunelerde yıkama haslığı testi yapılmıştır.

**Çizelge 5.** Numunelerin yıkama haslık değerleri

Numune	Gri Skala Değeri
<b>I</b>	4
<b>II</b>	4
<b>III</b>	5
<b>IV</b>	4
<b>V</b>	5
<b>VI</b>	2
<b>VII</b>	1
<b>VIII</b>	2
<b>IX</b>	1
<b>X</b>	2

Çizelge 5 incelendiğinde, kitosanın asit boyarmaddeleri kumaşa bağladığı görülmektedir. Bunu yıkama haslığı test sonuçları doğrulamaktadır. Kitosan ile işlem görmüş numunelerde yıkama haslığı 4-5 arasında iken, işlem görmemiş numunelerde 1-2 arasında olmuştur. Bu kitosan ile ön işlem görmüş kumaşa boya ve kumaş arasındaki bağların, ön işlem görmemiş patiska kumaşa göre daha güçlü olduğunu göstermektedir. Asit boyarmaddelerin pamuk liflerine afinitesi olmadığı için kitosansız kumaşlarda bu beklenen bir sonuçtur.

Daha önce yapılan birçok çalışmada, kitosan ile yapılan modifikasyonların pamuklu kumaşın yıkama haslığını arttırdığı rapor edilmiştir (Ashenafi vd., 2020; Bhuiyan vd.,2014). Bhuiyan ve arkadaşları pamuk lifini kitosan ile katyonize ederek, tuz kullanmadan reaktif boyarmadde ile boyamışlardır. Çeşitli konsantrasyonlarda kitosanla muamele ettikleri pamuğun yıkama haslığının %1-2 kitosan konsantrasyonunda 4/5 ve %3-4 kitosan konsantrasyonunda 4 olduğunu tespit etmişlerdir (Bhuiyan vd., 2014). Pamuklu kumaşların boyanmasında tuz kullanılmadan kitosan ile işlem görmesi neticesinde; yıkama, kuru ve ıslak sürtme haslıklarının istenilen değerlerde olduğu gözlenmiştir (Ashenafi vd., 2020; Morakotjinda ve Nitayaphat (2015). Tüm bu çalışmaların sonuçları bizim çalışmamızla uyumludur. Bu çalışma kitosan kullanımının pamuklu kumaşın yıkama haslığını tuz kullanımına gerek kalmadan iyileştirdiğini göstermektedir. Çalışmada kullanılan yöntem doğaya karışan tekstil atık sularının boya ve tuz miktarının azaltılmasına katkıda bulunarak insan ve çevre sağlığının korunmasına yardımcı olacaktır.

### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada kitosan ile işlem görmüş pamuğun boyanma özellikleri asit boyalar kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmayla pamuklu kumaşların kitosan ile ön işlemden geçirilerek asit boyarmaddeler ile boyanabileceği ortaya konmuş ve sonuçlar görsel olarak desteklenmiştir. Kitosan ile yapılan boyamalarda elde edilen renk verimlerinin tuz ile yapılan boyamalardan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Pamuklu kumaşın kitosan ile ön işlem gördükten sonra tuz ve başka bir kimyasal kullanmadan boyanabileceği tespit edilmiştir. Böylece, kitosan kullanımı, tekstil sektöründen kaynaklı atık suların kirliliğini azaltarak, tarımsal arazilere ve yeraltı sularına karışan tuz yükünü azaltabilecektir. Ayrıca, asit boyarmaddelerinin pamuk-poliamid karışımı

kumaşların renklendirilmesinde kullanılması neticesinde tek banyo, tek adım ve tek boyarmadde kullanımı mümkün hale gelmektedir. Bu da, pamuk-poliamid karışımlarının boyanmasında; boyama zamanının, su ve arıtma maliyetlerinin azaltılması neticesini doğurmaktadır. Atık sularda ki tuz yükünün yerini biyo bozunur kitosan alacağından, çevre sağlığı ve ekonomik açıdan avantajlar yaratacağı düşünülmektedir. Bunun yanısıra, bu uygulama kumaşlara değer katar, aynı zamanda atık organizma kabuklarının değerlendirilmesini ve doğal kaynakların verimli kullanımını da teşvik eder.

Sonuç olarak, asit boyarmaddeler ile pamuklu kumaşların kitosan yardımı ile boyanması; kerevit, karides gibi besin olarak tüketilen canlılardan arta kalan kabuklu atık kısımlar değerlendirilerek, atık miktarı azaltılarak katma değerli ürüne dönüşmesi, boyama işlem maliyetlerinin ve boyama zamanının azalması, daha az enerji tüketilmesi, boyamada kullanılan yardımcı kimyasal kullanılışının azalması gibi birçok avantaj sağlayacaktır.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Çıkar çatışması bulunmamaktadır.

#### Kaynaklar

Anonim, (2014). pH, İletkenlik, Çözünmüş Oksijen, Sıcaklık, TDS ve Bulanıklık Tayini, Erciyes Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, erişim <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/5V2OV8N1-fiziksel-Olcum-yontemleri.pdf>

Ashenafi, B., Berhane, H., Gashawbeza, H., Tesfaye, M., & Dessie A. (2020). Functionalization of Cellulosic Fibers Using Chitosan: a Salt Free Dyeing Approach. *Advance Research in Textile Engineering*, 5(1), 1-6.

Bener, S. (2016). Kitosan/grafen Oksit Kompozit Filmlerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bhatia, S. C. (2017). Pollution control in textile industry. CRC Press.

Bhuiyan, M. R., Shaid, A., &Khan, M. A. (2014). Cationization of cotton fiber by chitosan and its dyeing with reactive dye without salt. *Chemical and materials engineering*, 2(4), 96-100.

Bo, M., Bavestrello, G., Kurek, D., Paasch, S., Brunner, E., Born, R., ... &Vyalikh, D. (2012). Isolation and identification of chitin in the black coral *Parantipatheslarix* (Anthozoa: Cnidaria). *International Journal of Biological Macro molecules*, 51(1-2), 129-137.

Bobu, E., Nicu, R., Lupei, M., Ciolacu, F. L., &Desbrieres, J. (2011). Synthesis and characterization of n-alkyl chitosan for paper makin gapplications. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(9), 619.

Boroff, K. E., &Boroff, A. (2018). Performance management–making a difference? *The CASE Journal*.

Bozacı, E. (2007). Yeni Tip Kimyasal Maddelerin Kullanımı ile Pamuk Liflerinin Katyonikleştirilerek Boyanma Özelliklerinin Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Connors, M. J., Ehrlich, H., Hog, M., Godeffroy, C., Araya, S., Kallai, I., ... &Ortiz, C. (2012). Three-dimensional structure of the shell plate assembly of the chiton *Tonicella marmorea* and its biomechanical consequences. *Journal of structuralbiology*, 177(2), 314-328.

- Davarpanah, S., Mahmoodi, N. M., Arami, M., Bahrami, H., & Mazaheri, F. (2009). Environmentally friendly surface modification of silk fiber: Chitosan grafting and dyeing. *Applied Surface Science*, 255(7), 4171-4176.
- Davidson, R. S., & Xue, Y. (1994). Improving the dye ability of wool by treatment with chitosan. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 110(1), 24-29.
- Deowan, S. A., Galiano, F., Hoinkis, J., Johnson, D., Altinkaya, S. A., Gabriele, B., ... & Figoli, A. (2016). Novel low-fouling membrane bioreactor (MBR) for industrial wastewater treatment. *Journal of membrane science*, 510, 524-532.
- Dessie, A., & Govindanb, N. (2018). Eco-friendly salt-free reactive dyeing by cationization of cotton with amino acids obtained from soya bean hull. *J Text Sci Eng*, 8(06), 1-9.
- Dessie<sup>1</sup>, A., & Nalankilli, G. (2018). Reactive dyeing of Cotton with out use of salt by Cationization with Amino acid derived from Natural Protein of Soya bean hull. *International Journal of Industrial Engineering*, 2(12), 233-246.
- Dutta, P. K., Ravikumar, M. N. V., & Dutta, J. (2002). Chitin and chitosan for versatile applications. *Journal of Macro molecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 42(3), 307-354.
- El-Shafei, A., El Shemy, M., & Abou-Okeil, A. (2015). Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant and antibacterial properties. *Carbohydrate polymers*, 118, 83-90.
- Enescu, D. (2008). Use of chitosan in surface modification of textile materials. *Roumanian Biotechnological Letters*, 13(6), 4037-4048.
- Erdas, Y., Phillips, D. A. S., Scotney, J., Taylor, J. A., & Gordon, R. (2003). Pretreatment of cotton with polymeric cationic agents before dyeing with reactive dyes. Part 1; Quantitative estimation of selected cationic agents using Congo Red. *Coloration technology*, 119(5), 307-309.
- Freddi, G., Anghileri, A., Sampaio, S., Buchert, J., Monti, P., & Taddei, P. (2006). Tyrosinase-catalyzed modification of Bombyx mori silk fibroin: grafting of chitosan under heterogeneous reaction conditions. *Journal of biotechnology*, 125(2), 281-294.
- Hossain, M. S., Das, S. C., Islam, J. M., Al Mamun, M. A., & Khan, M. A. (2018). Reuse of textile mill ETP sludge in environmental friendly bricks—effect of gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 151, 77-83.
- Hosseini, M., Montazer, M., & Damerchely, R. (2013). Enhancing dye-ability and antibacterial features of silk through pre-treatment with chitosan. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 8(3), 155892501300800313.
- Huang, L., Xiao, L., & Yang, G. (2018). Chitosan Application in Textile Processing. *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering*, 4(2), 32-34.
- Ifuku, S., Nomura, R., Morimoto, M., & Saimoto, H. (2011). Preparation of chitin nano fibers from mushrooms. *Materials*, 4(8), 1417-1425.
- Imran, M., Crowley, D. E., Khalid, A., Hussain, S., Mumtaz, M. W., & Arshad, M. (2015). Microbial biotechnology for decolorization of textile waste waters. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 14(1), 73-92.
- Jocic, D., Vilchez, S., Topalovic, T., Navarro, A., Jovancic, P., Julia, M. R., & Erra, P. (2005). Chitosan/acid dye interactions in wool dyeing system. *Carbohydrate polymers*, 60(1), 51-59.

- Karabulut, K. (2015). Pamuklu örme kumaşlara doğal boyalarla boyama yoluyla tek adımda renk, uv koruyuculuk ve antibakteriyellik kazandırılması. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Kazan, C. Ş. (2015). Liflerin Kimyasal Modifikasyonu Yoluyla Poliester/Pamuk Karışımlarının Tek Banyoda Boyanabilirliğini Sağlayacak Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Namık Kemal Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Khan, S., & Malik, A. (2018). Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(5), 4446-4458.
- Kim, S. H. (2006). Dyeing characteristics and UV protection property of green tea dyed cotton fabrics. *Fibers and Polymers*, 7(3), 255-261.
- Klinger, C., Żóltowska-Aksamitowska, S., Wysokowski, M., Tsurkan, M. V., Galli, R., Petrenko, I., ... & Smolii, O. B. (2019). Express method for isolation of ready-to-use 3D chitin scaffolds from *Aplysinaarcheri* (Aplysineidae: Verongiida) demosponge. *Marine drugs*, 17(2), 131.
- Knorr, D. J. (1983). Dye Binding Properties of Chitin and Chitosan. *FoodSci.*, 48(1), 36-37.
- Köse, T. E., & Biroğul, N. Ç. (2016). Real textile waste water reclamation using a combined coagulation/flocculation/membrane filtration system and the evaluation of several natural materials as flocculant aids. *Gazi University Journal of Science*, 29(3), 565-572.
- Lellis, B., Fávvaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., & Polonio, J. C. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bio remediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275-290.
- Lewis, D. M., & Lei, X. P. (1991). New methods for improving the dyeability of cellulose fibres with reactive dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 107(3), 102-109.
- Lu, Y. H., Chen, Y. Y., Lin, H., Wang, C., & Yang, Z. D. (2010). Preparation of chitosan nanoparticles and their application to *Antheraea pernyi* silk. *Journal of applied polymer science*, 117(6), 3362-3369.
- Majtán, J., Biliková, K., Markovič, O., Gróf, J., Kogan, G., & Šimúth, J. (2007). Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 40(3), 237-241.
- Morakotjinda, P., & Nitayaphat, W. (2015). Dyeing properties and color fastness of chitosan treated cotton fabrics with thian king leaves extract. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 749, pp. 89-93). Trans Tech Publications Ltd.
- Olcay, H. (2015). Kitin ve kitosanın tekstil ve biyomühendislikte uygulamaları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 14(28), 63-84.
- Özcan, A. (2008). Kağıt Yüzey Pürüzlülüğünün  $L^* a^* b^*$  değerleri üzerine etkisinin belirlenmesi. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(14), 53-61.
- Özdoğan, E. (2003). Selüloz Esaslı Liflerin Katyonize Edilerek Boyama ve Baskı Özelliklerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi. Ege Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Periyasamy, A. P., Dhurai, B., & Thangamani, K. (2011). Salt free dyeing – A new method of dyeing on Lyocell/Cotton blended fabrics with reactive dyes. *Autex Res J*, 11(1), 14-17.

- Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
- Shahidi, S., Wiener, J., & Ghoranneviss, M. (2013). Surface modification methods for improving the dye ability of textile fabrics. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, 34-50.
- Sharma, B., Dangi, A. K., & Shukla, P. (2018). Contemporary enzyme based Technologies for bioremediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 210, 10-22.
- Shirvan, A. R., Shakeri, M., & Bashari, A. (2019). Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. In *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology* (pp. 107-133). Woodhead Publishing.
- Singha, K., Maity, S., & Singha, M. (2012). The salt-free dyeing on cotton: An approach to effluent free mechanism; Can chitosan be a potential option?. *International Journal of Textile Science*, 1(6), 69-77.
- Sivaram, N. M., Gopal, P. M., & Barik, D. (2019). Toxic waste from textile industries. In *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation* (pp. 43-54). Woodhead Publishing.
- Steen, D., & Dupont, D. (2002). Defining a practical method of as certaining textile color acceptability. *Color Research & Application: Endorsed by Inter Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur*, 27(6), 391-398.
- Teng, X., Ma, W., Zhang, S. (2010). Application of Tertiary Amine Cationic Polyacrylamide with High Cationic Degree in Salt-free Dyeing of Reactive Dyes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18 (6): 1023-1028.
- Ting, D. R. & Shen, Y. (2005). Antibacterial finishing with chitosan derivatives and their nanoparticles. *Dyeing Finishing*, 14, 12-14.
- Tosunoğlu, V., Boncukcuoğlu, R., Anapalı, Ö., & Şahin, Ü. (1999). Eysel ve Endüstriyel Atıkların Karasu'da Neden Olduğu Kirlenme. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 30(2), 169-176.
- Turan, Ö. (2002). Pamuk ve Pamuk/Akrilik Karışımı İpliklerin Boyanması. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi /Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- TS EN ISO 105-C10. (2011). Tekstil - Renk haslıği deneyleri - Bölüm c10: Sabun veya sabun ve soda ile yıkamaya karşı renk haslıği, erişim <https://intweb.tse.org.tr/Standard/Standard/Standard.aspx?081118051115108051104119110104055047105102120088111043113104073101068119100047066087054090089115>
- Van Hest, J. C., & Tirrell, D. A. (2001). Protein-based materials, toward a new level of structural control. *Chemical communications*, (19), 1897-1904.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., & McKay, G. (2003). Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. *Langmuir*, 19(19), 7888-7894.
- Yang, H. C., Wang, W. H., Huang, K. S., & Hon, M. H. (2010). Preparation and application of nano chitosan to finishing treatment with anti-microbial

and anti-shrinking properties. Carbohydrate Polymers, 79(1), 176-179.

Yılmaz Şahinbaşkan, B., Karadag, R., & Torgan, E. (2018). Dyeing of silk fabric with natural dyes extracted from cochineal (*Dactylopius coccus* Costa) and gall oak (*Quercus infectoria* Olivier). Journal of Natural Fibers, 15(4), 559-574.

Yoo, H. J., Lee, H. J., & Rhie, J. S. (2008). Fabric dyeing with lichen *Parmotrema austrosinence* and improvement of dyeability by chitosan